

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-008272

(43)Date of publication of application : 11.01.1990

(51)Int.Cl. C09D175/14
C09D175/08

(21)Application number : 63-156933 (71)Applicant : MITSUBISHI RAYON CO LTD
TOSHIBA SILICONE CO LTD

(22)Date of filing : 27.06.1988 (72)Inventor : SATO MITSUO
NIIMOTO MASAKI
NONAMI KAORU
MATSUMOTO YASUSHI

(54) COATING COMPOSITION FOR OPTICAL FIBER

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the subject composition excellent in various physical properties after dipping in hot water for a long period by using a polyurethane poly(meth)acrylate prepared employing a bisphenol-type specific polyol as a polyol component.

CONSTITUTION: The objective composition obtained by blending (A) a polyurethane methacrylate prepared by reacting a bisphenol alkylene oxide adduct with a diisocyanate compound and hydroxyl group-containing acrylate or methacrylate with (B) a compound having one polymerizable double bond in one molecule and (C) a photopolymerization initiator in an amount of 0.1-10wt.% (based on the weight of the composition) at (20/80)-(95/5) weight ratio of the components (A)/(B).

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑩ 日本国特許庁 (JP) ⑪ 特許出願公開
 ⑫ 公開特許公報 (A) 平2-8272

⑬ Int. Cl.⁵
 C 09 D 175/14
 175/08

識別記号 PHU
 PHS

府内整理番号 7038-4J
 7602-4J

⑭ 公開 平成2年(1990)1月11日

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全6頁)

⑮ 発明の名称 光ファイバー用コーティング組成物

⑯ 特願 昭63-156933

⑰ 出願 昭63(1988)6月27日

⑱ 発明者 佐藤 三男 愛知県名古屋市東区砂田橋4丁目1番60号 三菱レイヨン
株式会社内

⑲ 発明者 新本 雅樹 愛知県名古屋市東区砂田橋4丁目1番60号 三菱レイヨン
株式会社内

⑳ 出願人 三菱レイヨン株式会社 東京都中央区京橋2丁目3番19号

㉑ 出願人 東芝シリコーン株式会社 東京都港区六本木6丁目2番31号
社

㉒ 代理人 弁理士 青木 朗 外4名

最終頁に続く

明細書

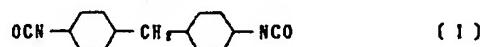
1. 発明の名称

光ファイバー用コーティング組成物

2. 特許請求の範囲

1.(a) ポリオール成分としてのビスフェノール系アルキレンオキサイド付加物にジイソシアネート化合物とヒドロキシル基含有アクリレートまたはヒドロキシル基含有メタクリレートとを反応させて得られるポリウレタンポリアクリレートまたはポリウレタンポリメタクリレート、(b) 1分子中に重合性二重結合を1個有する化合物、および(c) 光重合開始剤を含んでなり、(a)/(b) 重量比が20/80~95/5であり、(c) の量が組成物重量に基づき0.1~1.0重量%であることを特徴とする光ファイバー用コーティング組成物。

2.(a) 成分が下記式(I)で表わされるジシクロヘキシルメタン-4,4'-ジイソシアネート



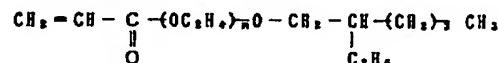
と下記一般式(II)



(式中、R₁およびR₂は水素またはメチル基、R₃およびR₄はアルキレン基、nは1~10の整数である。)

で表わされるビスフェノール系アルキレンオキサイド付加物とヒドロキシル基含有アクリレートとを反応させて得られるポリウレタンポリアクリレートであって、(I)/(II)モル比が1/0.3~1/0.9である特許請求の範囲第1項記載の光ファイバー用コーティング組成物。

3. (b) 成分が下記式(III)



(式中、nは1~5の整数である。)

で表わされる化合物である特許請求の範囲第1項または第2項記載の組成物。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

この発明は、光伝送用光ファイバーのコーティングに適当な組成物に関する。

(従来の技術)

光学ガラスファイバーはガラスの表面に散在する微小な傷が起点となって破断する。これは光ファイバーとして致命的な欠陥となりうるので、これを防ぐための何等かのコーティングが必要である。

光ファイバー用コーティング材としては、従来シリコーン樹脂が使われていたが、紫外線硬化型コーティング材はシリコーン樹脂よりも高生産性、高性能化が期待できるため、シリコーン樹脂の代替品として最近数多く開発されてきている。

コーティング材に対する要求性能としては硬化時間が短く、生成塗膜の強伸度が良好なことなどがあげられ、これらの要求を満たすべく種々の提案がなされている。中でも、特開昭60-181170、

同61-26536、同61-291611、同62-30640、同62-30641、同62-30642にはウレタンアクリレートおよびウレタンメタクリレート(以下、「アクリレート」とおよび「メタクリレート」を併せて「(メタ)アクリレート」という。)を主成分として用いるコーティング材料が提案されており、これらの提案においては、硬化物の伸度と強韧性とのバランスを良好に保つため、ポリウレタンポリ(メタ)アクリレートを合成する際のポリオール成分について種々検討されている。

しかししながら、光ファイバーとして長期間持続する信頼性を得るために、強靭性と伸度とのバランスを保つだけでは不十分で、二次的な環境試験後の種々の物性が満足できるものでなければならない。しかるに上述のこれまでに提案されている硬化性材料では、二次的な環境試験後の諸物性、特に、熱水中に長期間浸漬後(例えば、80℃の熱水中に1ヶ月浸漬後)の諸物性が劣化するという問題があることが解ってきた。

(発明が解決しようとする問題点)

本発明の目的は、上記のような技術の現状に鑑み、特に熱水中に長時間浸漬後の諸物性に優る光ファイバー保護コーティングとして有用な組成物を提供するにある。

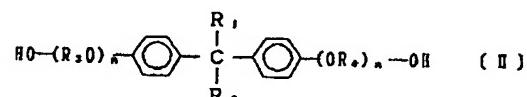
(問題点を解決するための手段)

上記目的は、ポリオール成分としてビスフェノール系の特定のポリオールを用いたポリウレタンポリ(メタ)アクリレートを主材として用いることによって達成されることを見出し、本発明の完成に至った。

すなわち、本発明は、(a) ポリオール成分としてのビスフェノール系アルキレンオキサイド付加物にジイソシアネート化合物とヒドロキシル基含有アクリレートまたはヒドロキシル基含有メタクリレートとを反応させて得られるポリウレタンポリアクリレートまたはポリウレタンポリメタクリレート、(b) 1分子中に重合性二重結合を1個有する化合物、および(c) 光重合開始剤を含んでな

り、(a)/(b) 重量比が20/80~95/5であり、(c) の量が細成物重量に基づき0.1~1.0重量%であることを特徴とする光ファイバー用コーティング組成物を提供する。

本発明に使用する(a) 成分としてのポリウレタンポリ(メタ)アクリレートは、ポリオール成分としてのビスフェノール系アルキレンオキサイド付加物とジイソシアネート化合物とヒドロキシル基含有(メタ)アクリレートとを反応させて得られる。ポリオール成分として用いられるビスフェノール系アルキレンオキサイド付加物としては次式(II)



(式中、R₁、R₂は水素またはメチル基であり、R₃、R₄はアルキレン基であり、nは1~10の整数である。)

で表わされる化合物が挙げられる。このような化合物の具体例としては2,2-ビス[4-(2-ヒ

ドロキシエトキシ) フェニル) プロパン、2, 2-ビス [4 (2-ヒドロキシエトキシエトキシ) フェニル) プロパン、2, 2-ビス [4 (2-ヒドロキシプロポキシ) フェニル) プロパン、2, 2-ビス [4 (2-ヒドロキシプロポキシプロポキシ) フェニル) プロパン等が挙げられる。

上記ボリオール成分と反応させるジイソシアネート化合物としては、トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ビス(イソシアネートメチル) シクロヘキサン、ジシクロヘキシルメタン-4, 4'-ジイソシアネート、ジフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアネート等が挙げられる。

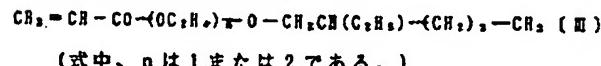
ヒドロキシル基含有(メタ) アクリレートとしては、2-ヒドロキシエチル(メタ) アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ) アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ) アクリレートなどの化合物が挙げられる。中でも、硬化物の強

度と伸度のバランスの点からジシクロヘキシルメタン-4, 4'-ジイソシアネートが最も好ましい。

上記の原料からボリウレタンボリ(メタ) アクリレート(a) を合成する方法としては、これまでの公知の合成法を採用することができる。各成分の反応量比としてはボリオール成分ジイソシアネート化合物比が0.3/1.0~0.9/1.0であることが好ましく、この残イソシアネートに対して等モルのヒドロキシル基含有(メタ) アクリレートを反応させればよい。この反応性比の範囲外では粘度が高くなりすぎて作業性が悪くなったり、80℃の耐熱水性試験後のプリードアウト物が多くなり強伸度等の物性が低下したりして好ましくない。

本発明の組成物において、1分子中に重合性(b) は、コーティング適性を与えるために配合される。このような化合物(b) の具体例二重結合を1個以上有する化合物としては、テトラヒドロフルシリル(メタ) アクリレート、ヒドロキシフェニル

(メタ) アクリレート、フェノキシエチル(メタ) アクリレート、イソデシル(メタ) アクリレート、ラウリル(メタ) アクリレート、ベンジル(メタ) アクリレート、イソボロニル(メタ) アクリレート、シクロヘキシル(メタ) アクリレート、ジシクロベンタジェニル(メタ) アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ) アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ) アクリレート、α-ビニルビロリドン、テトラヒドロフルシリルアルコールとα-カブロラクタム付加物との合成物は(メタ) アクリロイル基を導入した化合物2-エチルヘキシル(メタ) アクリレート、下記構造式〔Ⅲ〕で表わされる化合物等が挙げられる。中でも、強伸度のバランスの点から下記構造式〔Ⅱ〕で表わされる化合物が最も好ましい。



本発明の組成物において、ボリウレタンボリ(メタ) アクリレート(a) と1分子中に重合性二重結合を有する化合物(b) との比率は20/80~

95/5(重量比) であり、この範囲を外れると80℃の耐熱水性後のプリートアウト物が多くなり、強伸度が低下したりして、光ファイバー用としては不満足なものとなる。

本発明の組成物において使用される光重合開始剤の具体例としては、2, 2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、アセトフェノン、ベンゾフェノン、キサントン、フルオレノン、ベンズアルデヒド、アントラキノン、3-メチルアセトフェノン、4-クロロベンゾフェノン、4-4'-ジアミノベンゾフェノン、ベンゾインプロビルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンジルジメチルケタール、1-(4-イソプロビルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、チオキサントン、カンファーキノン、2-メチル-1-(4-(メチルチオ)フェニル)-2-モルホリノ-プロパン-1-オン等が挙げられる。

これらの光重合開始剤は、単独でもまたは二種

以上を任意の割合で組合せて使用することもできる。その使用量は通常、組成物重量に基づき、0.1～10重量%、好ましくは1～5重量%である。

本発明の組成物には、更に必要に応じて、重合性モノマー、例えば、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールアロバントリ(メタ)アクリレート等の多官能(メタ)アクリレート化合物及びエポキシポリ(メタ)アクリレート、ポリエステル(メタ)アクリレート等の化合物を配合することができる。また、所望により、エポキシ樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリブクジエン樹脂、シリコーン樹脂等の変性樹脂およびシリコーン系添加剤、フッ素系添加剤等の添加剤も使用できる。

〔実施例〕

以下、実施例について本発明の組成物を具体的に説明する。実施例中、部は重量部を意味する。

重量%とした。

次に、反応生成物70部に希釈剤としてポリエチレングリコールエーテルアクリレート30部および光重合開始剤として1-(4-イソプロビルフェニル)-2-ヒドロキシ2-メチルアロバン-1-オング4部を配合し、混合溶解して粘度9620cP(25℃)の光ファイバー用コーティング組成物を得た。

得られたコーティング組成物をブリキ板上に1.0mm厚に塗布し、水銀ランプ160W/φ2本を用いコンベア速度6m/minワンバス、リフレクター高さ10cmの条件で紫外線を照射し、硬化させた。硬化被膜のショア硬度、ならびに80℃の熱水処理後の重量減、ゲル分率および強伸度を測定した結果を表-1に示す。

実施例2

実施例1と同様の方法で、ジシクロヘキシルメタン-4,4'-ジイソシアネートに対してビスフェノールAポリプロピレングリコールエーテルをモル比で3:2の割合で反応させ、また、希釈剤としてのポリエチレングリコール(2-エチルヘキシル)エーテルアクリレートを全体の30重量%にしてポリウレタンポリアクリレートを得た。

実施例1

攪拌機、冷却器および温度計を付した2Lの四ツ口フラスコにジシクロヘキシルメタン-4,4'-ジイソシアネート264.8g(1モル)、ポリエチレングリコール(2-エチルヘキシル)エーテルアクリレート307.1g、重合禁止剤としてメチルエチルハイドロキノン1.02g、および触媒としてジブチル錫ジラウレート0.20gを仕込み、フラスコ内の温度を40℃に昇温してから、ポリエチレングリコールエーテルアクリレート100gにビスフェノールAポリプロピレングリコールエーテル287.7g(0.8モル)を溶解したモノマーを滴下ロートから滴下し、内温を徐々に65℃に昇温し、計4時間かけて反応させた。さらに、70℃に昇温してから、2-ヒドロキシエチルアクリレート58.1g(0.5モル)を滴下ロートから30分かけて滴下し、さらに75℃に昇温し、NCO値が98%以上になるまで反応させてポリウレタンポリアクリレートを得た。なお、ポリエチレングリコールエーテルアクリレートの量は全体の40

剤としてのポリエチレングリコール(2-エチルヘキシル)エーテルアクリレートを全体の40重量%としてポリウレタンポリアクリレートを得た。

次に、実施例1と同様の配合で上記ポリウレタンポリアクリレートを混合溶解し、粘度2210cP(25℃)の光ファイバ用コーティング組成物を得た。

実施例1と同様にコーティング組成物の硬化および評価を行った。結果を表-1に示す。

実施例3

実施例1と同様の方法で、ジシクロヘキシルメタン-4,4'-ジイソシアネートに対してビスフェノールAポリプロピレングリコールエーテルをモル比で2:1の割合で反応させ、また、希釈剤としてのポリエチレングリコール(2-エチルヘキシル)エーテルアクリレートを全体の30重量%にしてポリウレタンポリアクリレートを得た。

次に、実施例1と同様の配合で上記ポリウレタンポリアクリレートを混合溶解し、粘度3740cP(25℃)の光ファイバ用コーティング組成物を得た。

得た。

実施例1と同様にコーティング組成物の硬化および評価を行った。結果を表-1に示す。

比較例1

実施例1と同様の方法で、ジシクロヘキシルメタン-4,4'-ジイソシアネートに対してビスフェノールAポリプロピレンジコールエーテルをモル比で1:0.95の割合で反応させ、また、希釈剤ボリエチレンジコール(2-エチルヘキシル)エーテルアクリレートは全体の40重量%としてポリウレタンポリアクリレートを得たが、このものは高粘度のため使用できなかった。

比較例2

実施例1と同様にして得られたポリウレタンポリアクリレート17部にボリエチレンジコールエーテルアクリレート83部および重合開始剤として1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン4部を配合し、混合溶解して粘度500cP(25°C)の光ファイバー用コーティング組成物を得た。

(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン4部を配合し、混合溶解して粘度100000cP以上(測定不可)の組成物を得たが、高粘度のため使用できなかった。

比較例4

実施例1と同様の方法でジシクロヘキシルメタン-4,4'-ジイソシアネートに対してビスフェノールAポリプロピレンジコールエーテルをモル比で1:0.2の割合で反応させ、また、希釈剤ボリエチレンジコール(2-エチルヘキシル)エーテルアクリレートは全体の30重量%になるようにしてポリウレタンポリアクリレートを得た。

次に、実施例1と同様の配合で混合溶解し、粘度720cPの光ファイバ用コーティング組成物を得た。

実施例1と同様にコーティング組成物の硬化および評価を行った。結果を表-1に示す。

実施例1と同様にコーティング組成物の硬化および評価を行った。結果を表-1に示す。

比較例3

攪拌器、冷却器および温度計を付した2ℓの四つ口フラスコにジシクロヘキシルメタン-4,4'-ジイソシアネート1モル、重合禁止剤としてメチルエチルハイドロキノン1.02g、触媒としてジブチル錫ジラウレート0.20gを仕込み、フラスコ内の温度を40°Cに昇温してから、ビスフェノールAポリプロピレンジコールエーテル0.5モルを溶解したモノマーを徐々に昇温させ、滴下ロートから2時間かけて滴下し、計4時間かけて反応させた。さらに、70°Cに昇温してから、2-ヒドロキシエチルアクリレート1.1モルを滴下ロートから30分かけて滴下し、さらに75°Cに昇温し、NCO値が98%以上になるまで反応させてポリウレタンポリアクリレートを得た。

次に、反応生成物98部に希釈剤としてボリエチレンジコール(2-エチルヘキシル)エーテルアクリレート2部および重合開始剤として1-

表-1

		重量減%	ゲル分率%	強度** (kgf/cm)	伸度** (%)
実 施 例 1	初期値	—	94.0	49.2	88
	10日後	4.5	97.3	85.2	78
	20日後	5.0	95.8	94.9	77
	30日後	6.1	96.4	90.7	72
実 施 例 2	初期値	—	97.8	29.2	53
	10日後	4.5	99.5	66.4	58
	20日後	4.7	99.6	67.0	57
	30日後	5.0	99.8	75.8	60
実 施 例 3	初期値	—	94.4	31.9	64
	10日後	5.1	97.6	64.5	71
	20日後	5.2	97.7	57.1	61
	30日後	5.5	100.0	61.5	62
比 較 例 2	初期値	—	89.4	2.6	13
	10日後	7.1	94.3	2.9	20
	20日後	9.9	91.5	2.8	21
	30日後	14.3	90.0	3.3	23

比 較 例 4	初期値	—	90.4	1.8	21
	10日後	6.1	92.3	2.4	20
	20日後	11.3	93.5	2.7	23
	30日後	13.0	93.1	3.0	24

* 1) JIS K-7113に従い、2号ダンベルを使用、

引張速度50mm/min(25℃)で測定

(発明の効果)

本発明のコーティング組成物は、80℃の熱水
中に長期間浸漬してもブリードアウトが少なく、
また、強伸度の性能においても劣化がなく、光フ
ァイバー用保護コーティング組成物として優れて
いる。

第1頁の続き

②発明者 野浪 薫 愛知県名古屋市東区砂田橋4丁目1番60号 三菱レイヨン
株式会社内

②発明者 松本 安司 群馬県太田市西新町133番地 東芝シリコーン株式会社内